ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Untersuchungen über die Herkunft des Kaffeols

von

Privatdozent Dr. **Viktor Grafe.**

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, Nr. 40 der zweiten Folge.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Beim Rösten der Kaffeebohnen entstehen bekanntlich unter Braunfärbung der Bohne aromatische Substanzen, die, leicht im Wasser löslich, beim Übergießen des Kaffeepulvers mit warmem Wasser in den Auszug übergehen und auch das spezifische Aroma des Kaffeegetränkes ausmachen. Die Gesamtheit dieser aromatischen Substanzen wird als Kaffeol (Kaffeon oder Kaffeeöl) bezeichnet.

In neuerer Zeit wird dem Kaffeol von medizinischer Seite einige Beachtung geschenkt, da man es neben oder sogar vor dem Koffein für die physiologischen Wirkungen des Kaffees auf Herz und Nervensystem verantwortlich machen will. Die Frage befindet sich in voller Diskussion, da die einen für die völlige Harmlosigkeit des Kaffeols eintreten, während die anderen, wie gesagt, ihm den Hauptanteil der Kaffeewirkung zusprechen. Ich kann darüber natürlich kein Urteil abgeben und verweise auf die diesbezügliche Literatur.[1]

---

[1] Zu einem positiven Ergebnis bezüglich der Wirkung des Kaffeols kamen auf Grund zumeist älterer Arbeiten: J. Lehmann, Ann. d. Chemie u. Pharm., *87*, 205, 275 (1853); O. Nasse, Beiträge z. Physiologie d. Darmbewegung, Leipzig 1866, p. 66; A. Marvaud, Les aliments d'épargne, 2. Aufl., Paris 1874, p. 300; Rabuteau, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc., *71*, 733 (1870); H. Aubert, Pflüger's Archiv, *5*, 626 (1872); Th. Zulinski, Denkschr. d. zweit. Vers.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Mit Rücksicht auf die zahlreichen Bemühungen der neueren Zeit, den Kaffee physiologisch vollkommen harmlos zu machen, schien es mir nicht uninteressant, über die Herkunft des Kaffeols einige Versuche anzustellen. Die großen Mengen des zu dieser Untersuchung notwendigen Rohmaterials stellte mir in liberalster Weise die Kaffee-Handels-Aktien-Gesellschaft, Bremen, zur Verfügung, wofür ich Herrn Direktor K. Wimmer ebenso wie den Herren Gebrüder Mayer, Wien, die mir bei der Verarbeitung an die Hand gingen, auch an dieser Stelle danken möchte.

Zu den Versuchen wurde 1. gewöhnlicher, 2. koffeinfreier Kaffee der Marke »Hag«, 3. nach dem Verfahren von J. Thum (D. R. P. Nr. 382238) gereinigter Kaffee benutzt. Dieses letztere geschah deshalb, weil angeblich durch einfaches Waschen und Bürsten von Kaffee nach Thum die Menge des Kaffeols, welches aus dem so behandelten Rohkaffee beim Rösten entsteht, stark herabgemindert[1] und damit die physiologische Wirksamkeit eines solchen Kaffeeaufgusses verringert wird, was von vornherein unwahrscheinlich erschien.

Bei der Darstellung des koffeinfreien Kaffees wird die Kaffeebohne zunächst mit überhitztem Wasserdampf »aufgeschlossen« und das Koffein dann mit reinstem Benzol extrahiert. Dabei werden alle äußerlich anhaftenden Verunreinigungen, wie Reste des Silberhäutchens, Staub, Fett und Wachs, mitentfernt.

---

poln. Ärzte u. Naturf., Lemberg 1875; C. Binz, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., *9*, 10 (1878); A Harre, The physiol. effects of the empyreumatic oil of coffee or coffeone. Med. News Nr. 13, p. 337 (1888); E Erdmann, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *35*, 1846 (1902); Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm., *48*, 233 (1902); E. Harnack, Deutsche mediz. Wochenschr., 1908, Nr. 45, 1909, Nr. 6; Münchner mediz. Wochenschr., 1897, Nr. 7, 1911, Nr. 35.

Zu einem negativen Ergebnis bezüglich dieser Frage kommen: E. Reichert, The empyreumatic oil of coffee, or coffeone. Amer. News May 3rd. p. 476; W. Heerlein, Pflüger's Archiv, *52*, 165 (1892); K. B. Lehmann und F. Wilhelm. Ist das Coffeon an der Kaffeewirkung beteiligt? Würzburg 1895; M. Geiser, Das Coffeon, Leipzig 1905 u. a.

[1] E. Harnack, Über die besonderen Eigenarten des Kaffeegetränkes und das Thum'sche Verfahren zur Kaffeereinigung und Verbesserung. Münchner mediz. Wochenschr., *58*, 1868 (1911).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Das Verfahren von Thum besteht in einem längeren Bürsten der mit warmem Wasser benetzten Kaffeebohnen. Meine Versuche wurden nach dieser Richtung sowohl mit käuflichem »Thum«kaffee als auch mit solchem durchgeführt, welcher im Laboratorium genau nach der genannten Vorschrift gereinigt worden war. Gewöhnlicher Javakaffee wurde in ein geräumiges, aus engmaschigem Drahtgeflecht gearbeitetes Gefäß gefüllt, das seinerseits wieder in einem weiteren Zinntrog aufgehängt war, so dass die Bodenflächen der beiden Behälter einen Abstand von etwa 10 *cm* hatten. In das äußere Gefäß kam heißes Wasser unter Zusatz von 10 *g* Soda pro Liter, so daß die auf der siebartigen Bodenfläche nicht zu hoch aufgeschütteten Bohnen gerade durchfeuchtet waren. Nun wurde das Material mit Reisbürsten gründlich gegeneinander und an die Drahtwände gescheuert, wobei sich das Waschwasser bald dunkelbraun färbte und wiederholt gewechselt wurde. Gegen Ende ($1^1/_2$ *kg* erforderten durchschnittlich zum vollständigen Durchscheuern eine Stunde) wurde mit reinem warmen Wasser mehreremale durchgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr getrübt ablief. Die nunmehr vollkommen milchweißen Bohnen wurden zum oberflächlichen Trocknen in warmen Räumen auf Fließpapier ausgebreitet und dann sofort dem Röstprozeß zugeführt. 1 *kg* Kaffeebohnen lieferte auf diese Weise an Abfall zirka 50 bis 80 *g*, nach dem Waschen und völligem Trocknen hatte 1 *kg* Kaffee auf zirka 930 *g* abgenommen.

Die ersten chemischen Erfahrungen mit Kaffeol stammen von E. Erdmann.[1] Von ihm wurde Kaffeol aus geröstetem Kaffee in hinlänglicher Menge dargestellt, um seine Hauptbestandteile isolieren und definieren zu können. Das Verfahren, welches auch ich mit gutem Erfolge angewendet habe, besteht im wesentlichen in einer Destillation des mit Wasser zu einem Brei angerührten Kaffeepulvers mit überhitztem Wasserdampf. Aus einem großen, mit Manometer und Sicherheitsventil versehenen Dampfkessel wurde der Wasserdampf entwickelt und durch ein vielfach gewundenes, innen verzinntes Kupferrohr

[1] E. Erdmann, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *35*, 1846 (1902).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

des Überhitzers geleitet, welcher durch einen starken Kranzbrenner entsprechend erwärmt wurde. Das Rohr mündete in ein hohes zylindrisches Nickelgefäß, das in ein Ölbad eingesenkt war; der Behälter diente zur Aufnahme des Kaffeebreies, das Dampfrohr reichte bis auf den Boden des Gefäßes und lief dort in einen breiten Siebdeckel aus, so daß der überhitzte Wasserdampf die ganze Masse gleichmäßig, allseitig durchströmte. Es wurden durchschnittlich 3 *kg* Kaffebrei auf einmal eingefüllt, die Masse auch wieder unterhalb des Dampfabzugrohres mit einem gut eingepaßten Siebdeckel bedeckt, um ein Herübersteigen von Kaffeesubstanz zu verhindern. Der Behälter war mit einem aufgeschliffenen, mit Gummi gedichteten, verschraubbaren Metalldeckel verschlossen, der ein Thermometer trug. Unterhalb des Deckels mündete die Dampfschlange in den Behälter, welche zur Kondensation des Destillates bestimmt war und durch strömendes Wasser gekühlt wurde.

Die Spannung des Dampfes betrug durchschnittlich 2 Atmosphären, die Temperatur des Kaffeekessels 120° C. Durch einen Hahn konnte die Dampfschlange von dem Kaffeekessel abgesperrt werden. Stärkeres oder geringeres Öffnen dieses Hahnes erlaubte eine Regulierung des Dampfdruckes. Gewöhnlich wurde so gearbeitet, daß der Apparat bei völlig geschlossenem Hahn unter vollem Druck erhitzt und dann durch teilweises Öffnen des Hahnes das herausgelöste Öl abgeblasen wurde. Auf diese Weise war es möglich binnen 1 Stunde 1 *l* wässerige Kaffeolösung zu gewinnen. Aus jeder Füllung wurden 10 *l* abdestilliert, wobei die einzelne Charge drei bis viermal mit frischem Wasserdampf behandelt wurde. Die wässerige Flüssigkeit kam in einen großen Extraktionsapparat nach Schacherl und wurde hier je 24 Stunden mit Äther extrahiert, die nach der Extraktion in der Flüssigkeit noch verbliebene ätherische Lösung nachher mit Kochsalz ausgesalzen; auf diese Weise gelang es, aus der tiefbraunen Kaffeollösung hinlängliche Quantitäten des farblosen, stark nach Kaffee riechenden Öls für die vergleichende Untersuchung zu gewinnen. Die betreffenden Ausbeuten schwankten zwischen 0·3 bis 0·45‰ des angewendeten Kaffeepulvers.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Das Kaffeol besteht aus einem Gemenge von Valerian- und Essigsäure, zirka 38% des Kaffeols, ferner 50% Furfuralkohol und im Rest aus Phenolen von Kreosotgeruch, aus anderen Furanderivaten, welche in der genannten Menge des Furfuralkohols eingeschlossen sind, ebenso wie in dem sauren Anteile auch noch Aceton etc. auftreten können, und schließlich einer stickstoffhaltigen Substanz mit den Reaktionen eines Pyridinderivates, welche das spezifische Aroma des Kaffees bewirkt.

Zunächst wurden die aus den drei Sorten erhaltenen Kaffeole miteinander verglichen. Jede der drei Proben wurde aus einem kleinen Fraktionskölbchen destilliert und die Säurezahl des gelben Destillates bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Öl mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther in ein Kölbchen gespült und unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit $^n/_{100}$ KOH titriert.

	Bei normalem	koffeinfreiem	Thumkaffee
Je 5 *g* destillierten Kaffeols verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{100}$ KOH	28·9	26·5	27·2
auf Valeriansäure berechnet	69·7%	54%	55·5%

Die Zahlen wurden auf Valeriansäure bezogen, weil Erdmann den sauren Anteil des Kaffeols als Methyl-Äthylessigsäure bestimmt hat. Aber schon der Geruch zeigte, daß beträchtliche Mengen von Essigsäure darin enthalten waren, welche sich aus der primär vorliegenden Valeriansäure gebildet haben könnte. Absolut betrachtet sind also die Prozentzahlen zu hoch, aber sie haben für die vergleichende Betrachtung Wert, indem sie zeigen, daß im koffeinfreien Kaffee der Gehalt an freien Säuren dem normalen Kaffee gegenüber beträchtlich vermindert ist, während der Thumkaffee darin eine Mittelstellung einnimmt und dem koffeinfreien jedenfalls beträchtlich näher steht als dem normalen.

Eine andere Partie des Öles wurde in Äther gelöst und mit Sodalösung geschüttelt, von den beiden Hälften die sodaalkalische abgelassen, die ätherische nochmals mit Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Aus der nunmehr von Säure

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

befreiten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und bei der nachfolgenden Fraktionierung die zwischen 70 bis 80° C. übergehende Partie aufgefangen. Der im Kolben zurückbleibende Rest zeigte das spezifische Kaffeearoma, war aber leider in allen Fällen zu geringfügig, um ein weiteres Fraktionieren zu ermöglichen. Bei allen drei untersuchten Proben schien dieser Anteil in gleicher Quantität vorhanden zu sein. Besonderes Augenmerk wurde der bei 70 bis 80° C. übergehenden Fraktion zugewendet, zu deren näheren Bestimmung ein kolorimetrisches Verfahren Anwendung fand, das auf den von Erdmann beschriebenen Farbenreaktionen der Aldehyde mit Furfuralkohol beruht. Erdmann hat, wie erwähnt, festgestellt, daß die zwischen 75 bis 80° C. übergehende Partie des Kaffeols aus Furanderivaten, und zwar größtenteils aus Furfuralkohol besteht. Acetaldehyd liefert nun mit geringen Quantitäten Furfuralkohol schöne smaragdgrüne Färbungen. Von den erhaltenen Fraktionen, in denen sich der Furfuralkohol findet, wurde jede auf je 100 cm^3 verdünnt und von dieser Lösung mit der Tropfpipette in je 5 cm^3 mit konzentrierter Salzsäure angesäuerten Acetaldehyds so lange unter Umschütteln zufließen gelassen, bis eben die maximale Grünfärbung eingetreten war. Gleichzeitig wurden Proben zum Vergleich aufgestellt, in denen mittels einer bekannten Menge Furfuralkohols die Grünfärbung erzeugt worden war. Beim normalen Kaffee war die reine Grünfärbung der Furfuralkohol enthaltenden Partie dadurch einigermaßen beeinträchtigt, daß ihr auch Furfurol beigemischt war, welches mit Furfuralkohol unter Blauviolettfärbung reagiert. Auch beim Extrakt aus Thumkaffee wirkte derselbe Übelstand störend, dagegen fanden sich beim koffeinfreien Kaffee kaum nennenswerte Spuren Furfurol.

	Aus normalem Kaffee	Aus koffeinfreiem Kaffee	Aus Thumkaffee
5 cm^3 Acetaldehyd brauchten zur Grünfärbung an verdünnter Furfuralkohollösung	34 Tropfen	58 Tropfen	34 Tropfen

Wie man sieht, ließ sich durch das angewendete Verfahren bezüglich des Furfuralkohols kein Unterschied zwischen

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

normalem und Thumkaffee feststellen. Dagegen erscheint im koffeinfreien Kaffee die Menge des Furfuralkohols stark herabgemindert, indem hier eine erheblich größere Tropfenzahl des Extraktes notwendig ist, um die Farbenreaktion auf Furfuralkohol hervorzurufen. Da dieser quantitativ sehr hervortretende Bestandteil des Kaffeols in den koffeinfreien Bohnen so stark vermindert erschien, wurde eine vergleichende chemische Untersuchung der Bohnen von gewöhnlichem und koffeinfreiem Kaffee vorgenommen, um die Muttersubstanz des Furfuralkohols zu eruieren. Nebenbei gesagt, ist die Frage nach der Herkunft des Furfuralkohols im Kaffeol auch nicht ohne praktisches Interesse, da Erdmann durch seine Versuche mit diesem Röststoffe des Kaffees zu der Anschauung von der toxischen Wirksamkeit desselben geführt wurde.

In 500 *g* gemahlenen Rohkaffees waren enthalten bei

	normalem Kaffee		koffeinfreiem Kaffee	
	Gramm	Prozent	Gramm	Prozent
in Wasser lösliche Substanz	118·35	23·67	164·98	32·98
davon reduzierender Zucker	20·70	4·14	19·33	3·87
Zucker nach einstündigem Kochen mit Säure	27·85	5·57	44·95	8·99
Asche	19·25	3·85	18·40	3·68
Gerbsäure und andere stickstofffreie Substanzen	88·20	17·64	91·35	18·27
Fett und Wachs (Äther und Acetonlösliches)	61·55	12·31	40·00	8·00
Stickstoffsubstanzen	43·60	8·72	31·95	6·39
Rohfaser	128·40	25·68	70·85	14·17

Dazu kommt noch, da die Zahlen auf das lufttrockene Material bezogen sind, der Wassergehalt von etwa 10%.

Im wesentlichen sind also beim Verfahren der Koffeinentziehung die normalen Bestandteile der Kaffeebohne, soweit sie als Muttersubstanzen des Kaffeols in Betracht kommen, unverändert geblieben bis auf die Rohfaser, welche fast auf die Hälfte herabgemindert erscheint. Schon die äußere Beschaffenheit der entkoffeinisierten Kaffeebohnen läßt auf eine Veränderung der Rohfaser schließen, denn während die normalen

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Kaffeebohnen zähe sind und sich nur schwer mahlen lassen, verhalten sich die entkoffeinisierten in dieser Beziehung fast wie gebrannte. Die Rohfaserbestimmung im Rohkaffee wurde nach dem Verfahren von J. Koenig[1] durchgeführt, indem 8·75 *g* der feingemahlenen Substanz in 500 *cm*³ Glycerinschwefelsäure eingetragen wurden. Das spezifische Gewicht des verwendeten Glycerins betrug 1·23 und es wurde 1 *l* davon in 20 *g* konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·84 unter Kühlung eingetragen. Nach sorgfältigem Schütteln und Verteilen des Kaffeepulvers in der Flüssigkeit wurde im Ölbad mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei die Temperatur auf 135 bis 137° C. gehalten wurde. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde nochmals aufgekocht, heiß durch einen Goochtiegel filtriert, gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief, getrocknet, gewogen, hierauf im Tiegel verascht und nochmals gewogen. Die Differenz liefert den Betrag der aschefreien Rohfaser.

In der verwendeten Menge von normalem Rohkaffee waren bei 8·75 *g* 22·4 *g* = **25·68%** Rohfaser enthalten, bei 7·38 *g* koffeinfreiem Kaffee 1·0457 *g* Rohfaser = **14·17%**. Die erstgenannte Zahl stimmt recht gut mit der von König-Bömer ermittelten Zahl von 27·72% überein. Beim Rösten wird die Rohfaser weiter vermindert, denn gerösteter Kaffee ergibt nach den oben genannten Autoren nur 24·31% Rohfaser. Hand in Hand mit der konstatierten Verminderung der Rohfaser beim rohen koffeinfreien Kaffee vollzieht sich auch eine Verminderung des Kaffeols, denn während nach dem oben beschriebenen, von Erdmann eingehaltenen Verfahren aus unbehandeltem gerösteten Kaffee tatsächlich ungefähr ein Quantum von 0·5‰ gewonnen werden konnte, resultierten aus koffeinfreiem geröstetem Kaffee trotz peinlicher Einhaltung der Vorschrift bloß zirka 5·58 *g* aus 20 *kg*, d. i. **0·0279%**, also etwa die Hälfte des aus normalem Kaffee gewinnbaren Kaffeols. Auch hier reagiert das Öl sauer, seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blaugrün und das Aroma ist das normale. Es scheinen auch hier qualitativ alle

[1] J. Koenig, Die Zellmembran und ihre Bestandteile in chem. und physiol. Hinsicht. Landwirt. Vers. Stat., *65*, 55 (1906).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Bestandteile des Kaffeols, Valeriansäure, Furfuralkohol, Furfurol und die aromagebende stickstoffhaltige Komponente erhalten zu sein, aber die absolute Menge des Kaffeols hat abgenommen und darin vor allem die Furanderivate, wie aus den früher mitgeteilten Zahlen hervorgeht. Besonders Furfurol war kaum in Spuren vorhanden. Diese parallele Verminderung von Kaffeol und Furfuralkohol ist auch durch die vorhin zitierte Feststellung Erdmann's erklärlich, daß dieser Alkohol 50% des Kaffeols ausmacht. Es ist also kaum ein Zweifel darüber möglich, daß als wesentlichste Muttersubstanz des Kaffeols die Rohfaser zu gelten hat, an dessen Bildung aber natürlich auch andere Kohlehydrate der Kaffeebohne, wie Pektine etc., mitbeteiligt sein können. Für die wesentlichste Komponente des Kaffeols, den Furfuralkohol, scheint aber die Rohfaser in erster Linie in Betracht zu kommen. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß Furanderivate, insbesondere Furfurol, schon früher von mir[1] als Hauptbestandteil der Holzsubstanz aufgezeigt worden sind und wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß sie sich ihrer Entstehung nach von der Cellulose ableiten. Es ist nicht unmöglich, daß die farbgebenden, mit Phloroglucin-Salzsäure reagierenden Substanzen durch die Salzsäure erst aus der verholzten Rohfaser abgespalten werden; die blauviolette Färbung, welche bei der sogenannten Holzreaktion bei Verwendung von Phloroglucin-Salzsäure hervortritt und die mit der analogen karminroten Reaktion des Vanillins nur entfernte Ähnlichkeit hat, wird meiner Anschauung nach durch ein Zusammenwirken von Furfurol und Furfuralkohol mit den übrigen Bestandteilen der Holzsubstanz hervorgerufen.

[1] V. Grafe, Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte. Sitzber. d. k. Akademie der Wissensch., *113*, (1904). In einer späteren Publikation habe ich eine neue Reihe von Holzreaktionen gefunden (Österr. bot. Zeitschr., Jahrg. 1905, Nr. 5), nämlich die grünen, grünblauen und roten Färbungen, welche die verholzte Faser mit Isobutyl- und Isoamylalkohol und Schwefelsäure, respektive mit verschiedenen aliphatischen Aldehyden und Schwefelsäure liefert. Auch sie sind ausschließlich auf Furanderivate zu beziehen und sind identisch mit den Farbenreaktionen, die Erdmann bei Furfuralkohol im Verein mit aliphatischen Alkoholen und Aldehyden beschreibt.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Als Rohfaser bezeichnet man bekanntlich den in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslichen Anteil pflanzlicher Stoffe. Die Rohfaser hat daher eine sehr verschiedenartige Zusammensetzung und enthält neben der Cellulose auch noch Lignin-substanzen, Hemicellulosen, Pentosane etc. Mit der Feststellung, daß die Rohfaser der Kaffeebohnen die Muttersubstanz des Furfuralkohols und damit des stärksten Anteiles des Kaffeols darstellt, ist in einem Falle einer Forderung Genüge getan, welche Molisch gestellt hat. Dieser Forscher sagt, vorausblickend, in der Einleitung zu seinem »Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel«[1] folgendes: » . . . . halte ich es für zeitgemäß, auf der geschaffenen Grundlage vorzuschreiten und die Chemie derartiger Objekte mit Rücksicht auf ihre Gewebe und Zellen zu prüfen, namentlich aber die Aufmerksamkeit darauf zu richten, wo denn die sogenannten wirksamen Stoffe der Genußmittel ihren Sitz haben.« Das bezieht sich im Falle der Kaffeebohne, die ja vor dem Gebrauche geröstet wird, wobei ebenfalls wirksame Stoffe entstehen, nicht nur auf das vorhandene Alkaloid, sondern auch auf die Muttersubstanzen der Röstprodukte.

In Molisch' genanntem Werke ist auch eine erschöpfende Darstellung des Baues und der Chemie des Kaffeesamens gegeben. Für unsere Betrachtung kommt sowohl die Samenhaut als auch das Endosperm in Betracht. Die erstere findet sich bei der Handelsware (Molisch l. c.) noch in der Furche, die auf der planen Bauchseite des Samens vorkommt und in das Innere des Samenkernes eindringt. Sie besteht aus einem dünnwandigen, zusammengefallenen Parenchym und aus einer Schicht sehr charakteristischer Sklerenchymzellen; die letzteren sind durch stark verholzte dicke Wände ausgezeichnet und werden von Molisch, weil sie bei der Untersuchung dem Mikroskopiker zur Erkennung von Kaffeefragmenten ebenso gute Dienste leisten wie die »Leitfossilien« dem Geologen, als »Leitzellen« bezeichnet. Tatsächlich kann man, wenn man zerriebenen Kaffee des Handels in der Eprouvette mit Phloro-

[1] H. Molisch, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, Jena, G. Fischer 1891.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

glucin-Salzsäure schüttelt, schon makroskopisch das Vorhandensein verholzter Partien feststellen, während sorgfältig gebürstete oder koffeinfreie Rohbohnen, welche ja auch einem energischen Waschprozeß durch Wasserdampf und Benzol ausgesetzt gewesen waren, diese Reaktion kaum zeigen. Zweifellos vermehrt die Holzsubstanz der Samenhaut bei den normalen Kaffeebohnen den Furfuralkohol der Röstprodukte, aber nach dem Gesagten kommt sicherlich in höherem Maße die »Rohfaser« der unverholzten Endospermzellen als Muttersubstanz für den Furfuralkohol in Betracht. Die Zellen des Endosperms sind porös verdickt, die Wände knotig aufgetrieben, nicht verholzt; diese stark verdickten Zellwände werden beim Keimen des Samens aufgelöst, um der jungen Pflanze als Nahrung zu dienen, sie bestehen aus Hemicellulosen, welche dem Lösungsvorgang bekanntlich leichter anheimfallen als die gewöhnliche Cellulose. Da Furanderivate einen wesentlichen Bestandteil des Kaffeols ausmachen, ist es wichtig, daß Fenton und Gostling[1] imstande waren, dieselben in einfacher Weise aus der Cellulose selbst darzustellen. Die genannten Autoren behandelten Cellulose (Filtrierpapier) mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Bromwasserstoff und erhielten so die Krystalle von bromierten Furanderivaten. Aus Cellulose sind auf diese Weise 33% an den genannten Abbauprodukten zu erhalten, während Stärke, Dextrin und Aldosen nicht in dieser Weise reagieren. Das stimmt befriedigend mit meinen oben angeführten Analysenresultaten überein, welche in den entkoffeinisierten Kaffeebohnen von für die Kaffeolbildung in Betracht kommenden Substanzen lediglich eine Abnahme der Rohfaser (also Cellulose und Hemicellulosen) aber nur eine unbedeutende der sonstigen Kohlehydrate gegenüber dem normalen Kaffee zeigen. Wenn wir die von Koenig und Bömer gegebenen Vergleichszahlen von rohem und geröstetem Kaffee ansehen, so bemerken wir bei keinem Stoff eine wesentliche, durch das Rösten bewirkte Verminderung als beim Zucker von 9·75 auf 3·33 (die Koenig-Bömer'schen Zahlen sind absolute, nicht Prozentzahlen und

[1] Fenton und Gostling, Journal of the chemic. Society, 1899 p. 423; 1901, p. 811.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

beziehen sich auf 300 *g* Kaffeesubstanz), was durch die beim Rösten bekanntlich vor sich gehende Karamelisierung erklärt ist, ferner bei den Hemicellulosen sowie bei der gesamten Rohfaser; die letztere nimmt beim Rösten von 83·16 auf 59·87 ab. Entsprechend der Verminderung der Rohfaser durch den Aufschließungsprozeß beim Entkoffeinisieren nimmt der koffeinfreie Rohkaffee beim Rösten weniger in bezug auf die Rohfaser ab als der normale. Die Rohfaserbestimmung, in der oben beschriebenen Weise beim gerösteten koffeinfreien Kaffee durchgeführt, ergab nämlich 12·36% gegenüber 14·17% beim koffeinfreien Rohkaffee.

Wir sehen ja tatsächlich hier eine geringere Menge Kaffeol mit Hinsicht auf die Verminderung des Furfuralkohols entstehen. Es ist also der Schluß gerechtfertigt, daß außer der Holzsubstanz der Samenschalenreste, die im übrigen relativ sehr gering ist, die Cellulose, respektive die Hemicellulosen der Endospermzellen für die Entstehung des Furfuralkohols am meisten in Betracht kommen. Bei dem nach dem Thumschen Verfahren gewaschenen Kaffee wird wohl nebst den Resten der Samenhaut das den Bohnen anhaftende Wachs und Fett entfernt, aber die Rohfaser kaum vermindert; es ist demnach hier fast ebenso wie beim normalen Handelskaffee Veranlassung zur Bildung gleicher Mengen Furfuralkohol gegeben. Das Fett und Wachs der Kaffeebohnen, welche sich übrigens beim Rösten kaum vermindern, sind an der Bildung der Röstprodukte des normalen Kaffees höchstens insofern beteiligt, als Akroleïn daraus entstehen könnte, welches aber flüchtig ist. Übrigens haben die genauen, von H. Meyer und A. Eckert[1] (Prag) an dem Kaffeewachs, welches von entkoffeinisierten Bohnen stammte, durchgeführten Analysen ergeben, daß es sich beim Kaffeewachs um ein Tannolresin handelt, welches also kaum zur Akroleinbildung Veranlassung geben kann. Diese Bemerkung ist durch eine Abhandlung von E. Harnack (l. c.) veranlaßt, welche gerade dem Kaffeewachs eine wichtige Rolle bei der Bildung des Kaffeols zuschreibt.

[1] H. Meyer und A. Eckert, Über das fette Öl und das Wachs der Kaffeebohnen. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch., *119* (1910).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Gewissermaßen als Gegenprobe zu den vorstehenden Untersuchungen der Kaffeebohnen habe ich auch den Abfall, die sogenannte »Kaffeeschlaufe«, vom entkoffeinisierten Kaffee einerseits, von dem nach Thum gewaschenen Kaffee anderseits untersucht. Die Kaffeeschlaufe, eine schwarzbraune Masse, wurde zunächst zur Entfernung von Kaffeewachs mit Aceton, der Rückstand zur Entfernung des Koffeins mit Chloroform und der spröde faserige Rest schließlich mit Wasser ausgezogen. In dem wässerigen Extrakt wurde eine Zuckerbestimmung nach J. Bang[1] vorgenommen. $10 cm^3$ der $500 cm^3$ betragenden Lösung verbrauchten $1 \cdot 20 cm^3$ Hydroxylamin entsprechend $59 mg$ Zucker, daher waren in der Lösung, die aus $200 g$ Schlaufe stammte, $2 \cdot 95 g$ Zucker $= 1 \cdot 48\%$ enthalten. Der Rückstand vom wässerigen Extrakt wurde 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht, um etwa vorhandene Hemicellulosen zu hydrolysieren. Es ergab sich bei der im neutralisierten Hydrolysat vorgenommenen Zuckerbestimmung eine Monosemenge von $5 \cdot 34\%$ der angewendeten Substanz. In der Schlaufe war also tatsächlich im Einklang mit dem oben mitgeteilten Befund eine sehr beträchtliche Menge von Polysacchariden enthalten. In dem meist aus Wachs bestehenden Waschrückstand aus Thumkaffee resultierten nach der gleichen Behandlung $0 \cdot 97\%$ Zucker vor der Hydrolyse und $1 \cdot 02\%$ nach derselben. Diese relativ unbedeutende Vermehrung muß auf die Hydrolyse der in der Samenhaut enthaltenen Polysaccharide zurückgeführt werden; aus der Rohfaser des Bohnenendosperms ist also, was von vornherein anzunehmen war, durch den Waschprozeß nichts entfernt worden.

Schließlich wurden Versuche über die Rolle des Koffeins beim Entkoffeinisieren angestellt; dieser Umstand hat auch vom Gesichtspunkt der Kaffeolentstehung Interesse, weil Gorter[2] in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, daß im Kaffee das Koffein vollständig an chlorogensaures Kali gebunden vorliegt. Da beim Entkoffeinisieren Koffein in

[1] J. Bang, Zur Methode der Zuckerbestimmung. Biochem. Zeitschr., 2, 271 (1906).

[2] K. Gorter, Beiträge zur Kenntnis des Kaffees. Liebig's Annalen d. Chemie, *358*, 326 (1908); *359*, 217 (1908); *379*, 110 (1911).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

beträchtlicher Menge (bis auf 0·02 bis 0·15% bei einem durchschnittlichen Gehalt von 1·07%) entfernt wird, fragt es sich, ob das chlorogensaure Kali mitentfernt wird oder in der extrahierten Bohne zurückbleibt. Von Harnack (l. c.) wird nämlich auch die Gerbsäure des Kaffees als Muttersubstanz des Kaffeols genannt, obwohl Gorter[1] entgegen Erdmann's Behauptung ausdrücklich festgestellt hat, daß die Kaffeegerbsäure weder für sich noch auch in ihrer Verbindung mit Zucker oder Koffein etwas mit dem Kaffeol zu tun habe.

Zunächst wurde versucht, aus entkoffeinisiertem Kaffee Chlorogensäure darzustellen. Nach Gorter wurde der möglichst fein gemahlene Rohkaffee durch Perkolieren mit 60prozentigem Alkohol vollkommen erschöpft, die Perkolate wurden mit 60prozentigem Alkohol behandelt, um den zähen Pektinstoff zu entfernen, der das Krystallisieren des chlorogensauren Kalikoffeins verhindert. Der Alkohol wurde dann im luftverdünnten Raume abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit zum Sirup eingedunstet. Nach Gorter besteht das chlorogensaure Kalikoffein zu einem Drittel aus Koffein. (3·3% chlorogensaures Kalikoffein) 1·1% Koffein ist daher in Form dieser Doppelverbindung isolierbar. So oft aber der Versuch unter wiederholtem Behandeln mit 96 prozentigem Alkohol unternommen wurde, resultierte lediglich ein brauner Sirup, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war, allerdings die Reaktionen der Chlorogensäure sehr intensiv lieferte. Die alkoholisch-wässerige Lösung gab mit $FeCl_3$ eine tiefgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung in Schwarzblau umschlägt; Ammoniak färbt die Lösung gelbgrün. Ferner wurde die Lösung mit Salzsäure 1:4 gekocht, mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extrakt nacheinander mit verdünnter Sodalösung, darauf mit Wasser gewaschen. Beim Zusetzen verdünnter Eisenchloridlösung färbte sich die ätherische Schicht blaßgelb, die wässerige Schicht tiefviolett. Auch durch Auskochen mit Essigäther war eine Krystallisation nicht zu erzielen. Es scheint also, daß durch das Aufschließverfahren ein Teil der Kaffeegerbsäure zerstört oder entfernt worden ist. 200 *g* Kaffeeschlaufe wurden mit Aceton extrahiert,

[1] K. Gorter, Liebig's Annalen d. Chemie, *358*, 326 (1908).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

um Fett und Wachs zu entfernen. Der Rückstand wog nach Abdestillieren des Acetons 52·2 *g* = 26·1%. Der Rückstand der Acetonextraktion wurde nun mit Schwefelsäure behandelt, um das Kali in Sulfat überzuführen, und dann mit Chloroform extrahiert. In dem Extrakt, aus welchem beim Erkalten massenhaft seidenglänzende Nadeln von Koffein auskrystallisierten, wurde eine Koffeinbestimmung nach Lendrich und Nottbohm[1] angestellt. Aus 200 *g* Schlaufe wurden rund 6 *g* = 3% Koffein gewonnen. Der Rückstand vom Acetonextrakt wurde nun mit 96 prozentigem Alkohol wiederholt geschüttelt, das Filtrat lieferte nach Abdestillieren des Alkohols einen Sirup, der die oben beschriebenen Reaktionen der Chlorogensäure sehr intensiv gab. Eine Reindarstellung der genannten Säure wurde nicht versucht, da überhaupt nur der Beweis von Interesse erschien, daß Chlorogensäure aus dem Kaffee in die Schlaufe übergegangen ist. Eine quantitative Ermittlung wäre schon deshalb kaum möglich, da ja sicherlich beim Aufschließen ein beträchtlicher Teil zerstört wird; das ist auch aus dem Umstand zu erschließen, daß vom Trockenrückstand des Acetonextraktes aus der Schlaufe, von dem mehr als 50% verbrennlich ist, eine Asche zurückbleibt, die mit Säuren aufbraust und der Hauptsache nach aus Alkalicarbonaten besteht. Gorter stellt sich die Extraktion des Koffeins, welches im Kaffee vollkommen als chlorogensaures Kalikoffein vorliegt, in der Weise vor, daß die salzartige Verbindung der beiden in wässeriger Lösung oder auch im feuchten Kaffee teilweise dissoziert ist, so daß durch Chloroform nunmehr der freie Koffeinanteil ausgeschüttelt werden kann; dadurch wird für neue Dissoziation Raum geschaffen, so daß durch oftmaliges Ausschütteln der größte Teil des Koffeins entfernt wird, während das chlorogensaure Kali im Kaffee zurückbleibt. Der Umstand, daß beim koffeinfreien Kaffee durch einmalige Extraktion nach vorhergegangener Aufschließung ein so großer Teil des Koffeïngehaltes entzogen werden kann, beweist, daß durch das Aufschließen eine durchgreifende Spaltung der beiden Bestandteile Platz greift, und die oben mit-

---

[1] K. Lendrich und E. Nottbohm, Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel, *17*, 241 (1909).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

geteilten Beobachtungen zeigen, daß durch die Extraktion mit dem Koffein auch ein Teil der Chlorogensäure mitentfernt wird.

Bei der Untersuchung des Rückstandes von der Waschung des Thumkaffees konnte nur wenig Koffein gefunden werden, die Untersuchung auf Chlorogensäure fiel negativ aus.

Wenn man den Sirup, der nach obiger Behandlung aus Schlaufe resultiert, mit verdünnter Lauge kocht, die Lauge dann durch Schwefelsäure absättigt und die Flüssigkeit nunmehr der Destillation unterwirft, so zeigt sich ein intensiver Geruch nach Valeriansäure. Nun hat Gorter nachgewiesen, daß aus den Mutterlaugen des chlorogensauren Kalikoffeins nach Abscheidung des Pektinstoffes eine Säure zu gewinnen sei, die er Koffalsäure nennt und die bei der Behandlung mit Lauge in zwei Moleküle Isovaleriansäure zerfällt. Es ist also mit der Chlorogensäure auch Koffalsäure aus dem Kaffee entfernt worden. Der Aufschließprozeß, welcher der Koffeinextraktion vorausgeht, stellt sich uns demnach als ein tiefgreifender Vorgang dar, welcher die Rohfaser vermindert, Chlorogensäure und Koffalsäure zum Teil zerstört. Da erstere die Muttersubstanz des für toxisch gehaltenen Furfuralkohols, letztere die Quelle der Valeriansäure des Kaffeols darstellt, wird auch die absolute Menge des Kaffeols und in diesem wieder hauptsächlich der Furfuralkoholanteil beträchtlich vermindert.

Zusammenfassung.

Mit Rücksicht auf die vermutete physiologische Wirksamkeit der Kaffeeröststoffe, die unter dem Namen Kaffeol zusammengefaßt werden, wurden Untersuchungen über die Herkunft desselben angestellt, und zwar speziell nach der Herkunft des Furfuralkohols, der neben Valeriansäure, Essigsäure und einer stickstoffhaltigen aromatischen Substanz 50% des Kaffeols ausmacht. Auf Grund der Beobachtung, daß die Bohnen des entkoffeinisierten Kaffees, welche vor der Koffeinextraktion einem Aufschließprozeß unterworfen werden, eine eigentümlich mürbe Beschaffenheit zeigen, welche auf eine Veränderung der die Zellwände zusammensetzenden Substanz hindeutet, wurden normale Kaffeebohnen des Handels mit den letztgenannten bezüglich mehrerer Inhaltsstoffe in Vergleich gezogen.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Es zeigte sich vor allem eine sehr erhebliche Verminderung der Rohfaser der entkoffeinisierten Samen. Hand in Hand damit geht auch eine starke Verringerung des Kaffeols, speziell in bezug auf den Anteil an Furfuralkohol in demselben. Da die übrigen für die Bildung von Kaffeol in Betracht kommenden Substanzen durch den Prozeß des Entkoffeinisierens nur wenig in Mitleidenschaft gezogen werden, ist der Schluß berechtigt, daß der Furfuralkohol aus der Rohfaser (wahrscheinlich hauptsächlich aus den Hemicellulosen der verdickten Endospermzellen) der Kaffeebohnen stammt. Mit dieser Ermittlung ist einem Gedanken von Molisch Rechnung getragen, welchen dieser schon vor längerer Zeit (Einleitung zur Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, 1891) ausgesprochen hat, indem derselbe es als wichtige Aufgabe bezeichnete, chemisch zu ermitteln, welche Gewebsteile der betreffenden Pflanzen den Sitz der im Genußmittel wirksamen Stoffe bilden. Bei der Kaffeebohne, die vor dem Gebrauch geröstet wird, handelt es sich nicht nur um den Sitz des Alkaloids, sondern auch um die Muttersubstanz des Kaffeols, dem physiologische Wirksamkeit zugeschrieben wird.

Gleichzeitig mit normalem und koffeinfreiem Kaffee wurde auch ein durch Waschen und Bürsten gereinigter Kaffee vergleichend untersucht, bei welchem die Reste der Samenhaut und das anhaftende Kaffeewachs durch das Bürsten entfernt worden waren. Es konnte aber bis auf eine Verminderung der Valeriansäure kaum eine Veränderung gegenüber dem unbehandelten Kaffee wahrgenommen werden, woraus einerseits hervorgeht, daß das entfernte Wachs an der Bildung des Kaffeols nicht mitbeteiligt ist, anderseits, daß durch bloßes Waschen die Muttersubstanz des Kaffeols unangegriffen bleibt.

Im Einklang mit der Herleitung des Furfuralkohols im Kaffeol aus der Rohfaser steht die Tatsache, daß es leicht gelingt, aus Cellulose Furanderivate in größerer Menge darzustellen, daß ferner an und für sich bei der Bildung des Kaffeols durch das Rösten die Rohfaser vermindert wird.

Die bei der Reinigung und Extraktion der entkoffeinisierten Kaffeebohnen abfallende Masse enthält tatsächlich größere

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Mengen von Kohlehydraten, welche auf die aus den Kaffeebohnen entfernten Polysaccharide zu beziehen sind. Schließlich konnte es wahrscheinlich gemacht werden, daß beim Aufschließprozeß ein Teil der Chlorogensäure und Coffalsäure des Kaffees zerstört wird, an die das Koffein gebunden ist, woraus sich die leichte Extrahierbarkeit des Koffeins aus dem aufgeschlossenen Kaffee erklären würde.